

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/041543 A1

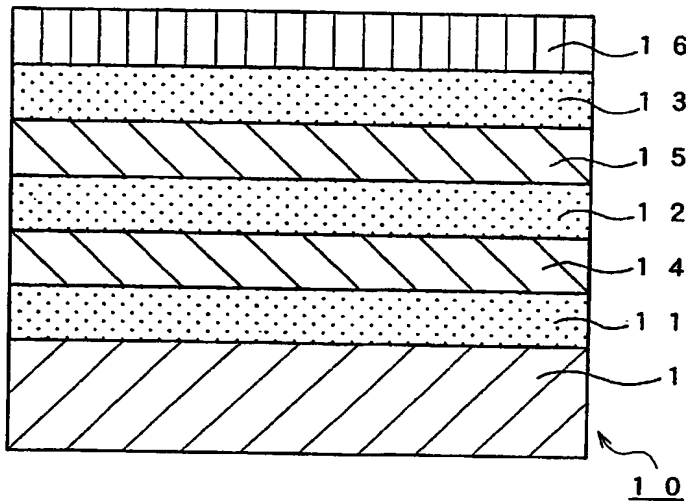
- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/30, 5/26, 5/40, B41J 2/32
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012826
 (22) 国際出願日: 2003年10月7日 (07.10.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2002-322105 2002年11月6日 (06.11.2002) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坪井 寿憲

- (TSUBOI, Hisanori) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
 岸井 典之 (KISHII, Noriyuki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 栗原 研一 (KURIHARA, Kenichi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
 (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
 (81) 指定国 (国内): KR, US.
 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: REVERSIBLE MULTICOLOR RECORDING MEDIUM AND RECORDING METHOD USING IT

(54) 発明の名称: 可逆性多色記録媒体、及びこれを用いた記録方法



(57) Abstract: A reversible multicolor thermal recording medium having a clear contrast free from color fogging in which color does not deteriorate when recording and erasure are repeated, and a recording method using it. Recording layers (11-13) containing a plurality of reversible thermal coloring compositions having different color tones, respectively, in the plane direction of a supporting substrate (1) are formed separately in layers. The plurality of reversible thermal coloring compositions contain photothermal conversion materials generating heat by absorbing infrared rays in different wavelength regions. Absorption peak wavelength of the photothermal conversion materials contained in the recording layers (11-13) is longest in the layer formed in closest proximity to the supporting substrate (1) and becomes gradually shorter toward the surface layer.

(57) 要約: 色かぶりの無い明瞭なコントラストを有し、繰り返して記録と消去を行った場合においても色劣化の無い可逆性多色感熱記録媒体とこれを用いた記録方法を提供する。支持基板(1)の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感

[続葉有]

WO 2004/041543 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層（11～13）が分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有し、記録層（11～13）に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板（1）に最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を提供する。

明 細 書

可逆性多色記録媒体、及びこれを用いた記録方法

5

技術分野

本発明は画像またはデータを記録するための可逆性多色記録媒体、およびこれを用いた記録方法に関わる。

10 背景技術

近年、地球環境的な見地から、リライタブル記録技術の必要性が強く認識されている。コンピューターのネットワーク技術、通信技術、OA機器、記録メディア、記憶メディア等の進歩を背景としてオフィスや家庭でのペーパーレス化が進んでいる。

15 印刷物に替わる表示媒体のひとつである、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能な記録媒体、いわゆる可逆性感熱記録媒体は、各種プリペイドカード、ポイントカード、クレジットカード、ICカード等の普及に伴い、残額やその他の記録情報等の可視化、可読化の用途において実用化されており、さらには、複写機およびプリンター用途においても
20 実用化されつつある。

上記のような可逆性感熱記録媒体およびこれを用いた記録方法に関しては、例えば下記特許文献1～4等に記載されている。これらは、いわゆる低分子分散タイプ、すなわち樹脂母材中に有機低分子物質を分散させた記録媒体であり、熱履歴により光の散乱を変化させ、記録層を白濁
25 あるいは透明状態に変化させるものであるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不十分であるという欠点を有しているため、記録

層の下に反射層を設けることにより、コントラストを向上させた媒体のみが実用化されている。

一方、例えば下記特許文献 5 ～ 9 には、ロイコ染料タイプ、すなわち樹脂母材中に電子供与性呈色性化合物であるロイコ染料と、顕・減色剤とが分散された記録層を有する記録媒体、およびこれを用いた記録方法が開示されている。これらにおいて、顕・減色剤としては、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物、または長鎖アルキルをもつフェノール化合物などが用いられている。この記録媒体および記録方法は、ロイコ染料自体の発色を利用するため、低分子分散タイプに比較してコントラスト、視認性が良好であり、近年広く実用化されつつある。

上記各特許文献により開示されている従来技術においては、母材の材料の色すなわち地肌の色と、熱により変色した色の二種類の色のみしか表現することができない。しかし近年では、視認性やファッション性向上のために、多色画像の表示や各種データを色識別して記録したりすることへの要求が非常に高まっている。

これに対し、上記従来方法を応用し、かつ多色画像の表示を行う記録方法が種々提案されている。

下記特許文献 10 ～ 12 においては、多色に塗り分けられた層や粒子を、低分子分散タイプの記録層で可視化あるいは隠蔽することで、多色表示を行う記録媒体、およびこれを用いた記録方法が開示されている。しかしこのような構成の記録媒体においては、記録層が下層の色を完全に隠蔽することはできず、母材の色が透けてしまい、高いコントラストが得られなかった。

下記特許文献 13、14 においては、ロイコ染料を用いた可逆性感熱多色記録媒体に関する開示がなされているが、面内に色相の異なる縞り

返し単位を有するものであるため、各色相が実際に記録される面積比が小さい。その結果、記録した画像は非常に暗い、または薄い画像しか得ることはできないという問題があった。

下記特許文献 15 ～ 23 においては、発色温度、消色温度、冷却速度などが異なるロイコ染料を用いた記録層を分離、独立した状態で形成された構成の可逆性感熱多色記録媒体に関する開示がなされている。

しかし、サーマルヘッドなどの記録熱源による温度コントロールが困難なうえ、良好なコントラストが得られず、色のかぶりを避けられないという問題を有している。さらには、三色以上の多色化をサーマルヘッド等による加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いのみでコントロールするのは非常に困難である。

一方、下記特許文献 24 においては、ロイコ染料を用いた記録層を、分離、独立した状態で形成した構成の可逆性感熱多色記録媒体において、レーザー光による光－熱変換によって、任意の記録層のみを加熱、発色させる記録方法に関する開示がなされている。この方法によれば、光－熱変換層の波長選択性の効果により、任意の記録層のみ発色させることができ、従来の可逆性多色記録媒体で問題であった、色のかぶりの問題が解決できる可能性がある。

しかし、上記各特許文献では、レーザー光吸収波長と光－熱変換層の積層順に関する検討はなされておらず、完全に所望の色のみを発色させることに関しては不十分であり、色かぶりの問題は未だ充分解決されていなかった。

特許文献 1：特開昭 54－119377 号公報

特許文献 2：特開昭 55－154198 号公報

25 特許文献 3：特開昭 63－39377 号公報

特許文献 4：特開昭 63－41186 号公報

- 特許文献 5 : 特開平 2 - 1 8 8 2 9 3 号公報
特許文献 6 : 特開平 2 - 1 8 8 2 9 4 号公報
特許文献 7 : 特開平 5 - 1 2 4 3 6 0 号公報
特許文献 8 : 特開平 7 - 1 0 8 7 6 1 号公報
5 特許文献 9 : 特開平 7 - 1 8 8 2 9 4 号公報
特許文献 10 : 特開平 5 - 6 2 1 8 9 号公報
特許文献 11 : 特開平 8 - 8 0 6 8 2 号公報
特許文献 12 : 特開 2 0 0 0 - 1 9 8 2 7 5 号公報
特許文献 13 : 特開平 8 - 5 8 2 4 5 号公報
10 特許文献 14 : 特開 2 0 0 0 - 2 5 3 3 8 号公報
特許文献 15 : 特開平 6 - 3 0 5 2 4 7 号公報
特許文献 16 : 特開平 6 - 3 2 8 8 4 4 号公報
特許文献 17 : 特開平 6 - 7 9 9 7 0 号公報
特許文献 18 : 特開平 8 - 1 6 4 6 6 9 号公報
15 特許文献 19 : 特開平 8 - 3 0 0 8 2 5 号公報
特許文献 20 : 特開平 9 - 5 2 4 4 5 号公報
特許文献 21 : 特開平 1 1 - 1 3 8 9 9 7 号公報
特許文献 22 : 特開 2 0 0 1 - 1 6 2 9 4 1 号公報
特許文献 23 : 特開 2 0 0 2 - 5 9 6 5 4 号公報
20 特許文献 24 : 特開 2 0 0 1 - 1 6 4 5 号公報

上述したように多色感熱記録への要望は大きく、研究が盛んに行われているが、実用的に満足できる記録特性を有する記録媒体、あるいは記録方式は未だ見いだされていないのが現状である。

そこで本発明においては、このような従来技術の問題に鑑みて、色か
25 ぶりが無く、明瞭な発消色およびコントラストを有し、かつ実用上問題
のない画像安定性を持ち、任意の色調を繰り返して発色・消去可能な可

逆性多色感熱記録媒体を用いた記録方法を提供する。

発明の開示

本発明の可逆性多色記録媒体は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光－熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光－熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となるものとする。

本発明の可逆性多色記録媒体の記録方法は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光－熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光－熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を用いて、先ず、加熱処理を施して予め記録層全体を消色状態にしておき、次に、所望の画像情報に依り、記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、記録層を発熱せしめ、選択的に発色化させることにより、画像情報の記録を行うものとする。

また、本発明の可逆性多色記録媒体の記録方法は、支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成され、複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光－熱変換材料を含有し、記録層に含まれる光－熱変換材料の吸収ピーク波長は、支持基板

の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる可逆性多色記録媒体を用いて、先ず、加熱処理を施して予め上記記録層全体を発色状態にしておき、次に、所望の画像情報に応じ、記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線

5 長領域の赤外線を照射して露光を行い、記録層を発熱せしめ、選択的に消色化することにより、画像情報の記録を行うものとする。

本発明によれば、波長選択した赤外線を照射することにより、任意の記録層を選択的に発熱せしめ、明瞭で可逆的な発色状態と消色状態との変換を行うことができ、繰り返して情報の記録および消去を行った場合

10 においても色かぶりや退色を回避できた。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の可逆性多色記録媒体の一例の概略断面図を示す。

図 2 は、シアニン系色素の吸収スペクトルを示す。

15 図 3 は、比較例 1 で作製された可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的な実施の形態について、図面を参照して説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体およびその記録方法は、以下の例に限定されるものではない。

20

図 1 に本発明の可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

この可逆性多色記録媒体 10 は、支持基板 1 上に、第 1 の記録層 11、第 2 の記録層 12、および第 3 の記録層 13 が、それぞれ断熱層 14、15 を介して積層されており、最上層に保護層 16 が形成された構成を有している。

25

支持基板 1 は、耐熱性に優れ、かつ平面方向の寸法安定性の高い材料であれば従来公知の材料を適宜使用することができる。例えばポリエステル、硬質塩化ビニル等の高分子材料の他、ガラス材料、ステンレス等の金属材料、あるいは紙等の材料から適宜選択できる。ただしオーバー
5 ヘッドプロジェクター等の透過用途以外では、支持基板 1 は最終的に得られる可逆性多色記録媒体 10 に対して情報の記録を行った際の視認性の向上を図るため、白色、あるいは金属色を有する可視光に対する反射率の高い材料によって形成することが好ましい。

第 1 ～ 第 3 の記録層 11 ～ 13 は、安定した繰り返し記録が可能な、
10 消色状態と発色状態とを制御し得る材料を用いて形成するものとし、それぞれ異なる波長の赤外線を吸収して発熱する光－熱変換材料が含有されているものとする。

第 1 ～ 第 3 の記録層 11 ～ 13 は、例えばロイコ染料と、顕・減色剤とを樹脂母材中に分散させた塗料を塗布することによって形成する。

15 第 1 ～ 第 3 の記録層 11 ～ 13 は、それぞれが発色する所望の色に応じ、所定のロイコ染料を用いて形成する。例えば第 1 ～ 第 3 の記録層 11 ～ 13 において、三原色を発色するようにすれば、この可逆性多色記録媒体 10 全体としてフルカラー画像の形成が可能になる。

ロイコ染料としては、既存の感熱紙用染料等を適用することができる。
20 顕・減色剤としては、従来これらに用いられている長鎖アルキル基を有する有機酸（特開平 5－124360 号公報、特開平 7－108761 号公報、特開平 7－188294 号公報、特開 2001－105733 号公報、特開 2001－113829 号公報等に記載）等を適用することができる。

25 第 1 ～ 第 3 の記録層 11 ～ 13 は、上記のようにそれぞれ異なる波長域に吸収をもつ赤外線吸収色素を含有しているものとし、図 1 の可逆性

多色記録媒体 10 においては、第 1 の記録層 11 が波長 λ_1 の赤外線を、第 2 の記録層 12 が波長 λ_2 の赤外線を、第 3 の記録層 13 が波長 λ_3 の赤外線を、それぞれ吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しているものとする。

5 また、第 1 ～第 3 の記録層 11 ～13 内に含有される光-熱変換材料としては、可視波長域にほとんど吸収がない近赤外線吸収色素として一般的に用いられる、フタロシアニン系染料やシアニン系染料、金属錯体染料、ジインモニウム系染料、アミニウム系染料、イミニウム系染料等を適用できる。さらに、任意の光-熱変換材料のみを発熱させるために、
10 光-熱変換材料の吸収帯が狭く、互いに重なり合わない材料の組み合わせを選択することが好ましい。このことから、支持基板 1 の最も近傍に形成されている第 1 の記録層 11 を除いては、記録層中に、吸収スペクトルが急峻なシアニン系色素、またはフタロシアニン系色素を含有させることにより、色かぶりを防止することができる。

15 第 1 ～第 3 の記録層 11 ～13 形成用の樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、
20 ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらの樹脂に必要な応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

25 第 1 ～第 3 の記録層 11 ～13 は、上記ロイコ染料、顕・減色剤、光-熱変換材料、および各種添加剤を、溶媒を用いて上記樹脂中に溶解あるいは分散させて作製した塗料を、それぞれ所定の面に塗布することに

よって形成することができる。

第1～第3の記録層11～13は、膜厚1～20 μm 程度に形成することが望ましく、さらには1.5～15 μm 程度が好ましい。記録層の膜厚が薄すぎると十分な発色濃度が得られず、逆に厚過ぎると記録層の熱容量が大きくなることによって発色性や消色性が劣化するためである。

第1の記録層11と第2の記録層12との間、第2の記録層12と第3の記録層13との間には、それぞれ透光性の断熱層14、15を形成することが望ましい。これによって隣接する記録層の熱が伝導してしまうことが回避され、いわゆる色かぶりの発生を防止する効果が得られる。

断熱層14、15は、従来公知の透光性のポリマーを用いて形成することができる。例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらのポリマーには必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

また、断熱層14、15としては透光性の無機膜を適用することもできる。例えば、多孔質のシリカ、アルミナ、チタニア、カーボンまたはこれらの複合体等を適用すると熱伝導率の低減化が図られ好ましい。これらは、液層から膜形成できるゾル-ゲル法によって形成することができる。

断熱層14、15は、膜厚3～100 μm 程度に形成することが望ましく、さらには5～50 μm 程度が好ましい。断熱層の膜厚が薄すぎると十分な断熱効果が得られず、膜厚が厚すぎると、後述する記録媒体全

体を均一加熱する際に熱伝導性が劣化したり、透光性が低下したりするためである。

保護層 16 は、従来公知の紫外線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を用いて形成することができ、膜厚は 0.1 ~ 20 μm 、さらには 0.5 ~ 5 μm 程度とすることが望ましい。保護層 16 の膜厚が薄すぎると十分な保護効果が得られず、厚すぎると、記録媒体全体を均一加熱する際に伝熱しにくくなるという不都合が生じるためである。

次に、図 1 に示した可逆性多色記録媒体 10 を用いて、多色記録を行う原理について説明する。

10 先ず、多色記録の第 1 の原理を説明する。

図 1 に示した可逆性多色記録媒体 10 を、各記録層が消色する程度の温度、例えば 120℃程度の温度で全面加熱し、第 1 ~ 第 3 の記録層 11 ~ 13 を予め消色状態にしておく。すなわちこの状態においては、支持基板 1 の色が露出している状態となっているものとする。

15 次に可逆性多色記録媒体 10 の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

例えば第 1 の記録層 11 を発色させる場合には、波長 λ_1 の赤外線を第 1 の記録層 11 が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顕・減色剤との間の発色反応を起こさせ、照射部分を発色させる。

20 同様に、第 2 の記録層 12 および第 3 の記録層 13 についても、それぞれ波長 λ_2 、 λ_3 の赤外線を発色温度に達する程度のエネルギーを照射してそれぞれの光-熱変換材料を発熱させて照射部分を発色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体 10 の任意の部分

25 任意の部分が発色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

また、上記のようにして発色させた記録層において、さらに任意の波長の赤外線、第1～第3の記録層11～13が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、それぞれの光-熱変換材料を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子供与性顕・減色剤との間の消色反応を起こさせることによって、消色化させることができる。

更に、上述のようにして一部を着色化、あるいは消色化させた可逆性多色記録媒体10の全体を、全ての記録層が発色する程度の温度、例えば120℃で一様に加熱することによって、記録情報や画像を消去することができ、上述した操作を繰り返すことによって再度記録を行うことが可能である。

次に、多色記録の第2の原理を説明する。

図1に示した可逆性多色記録媒体10を、各記録層が発色する程度の温度、例えば200℃程度の高温で全面加熱、次いで冷却し、第1～第3の記録層11～13を全て予め発色状態にしておく。

次に可逆性多色記録媒体10の任意の部分に、波長および出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

例えば第1の記録層11を消色させる場合には、波長 λ_1 の赤外線を第1の記録層11が発色する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換材料を発熱させて記録層11を消色状態とする。同様に、第2の記録層12および第3の記録層13についても、それぞれ波長 λ_2 、 λ_3 の赤外線を、消色温度に達する程度のエネルギーで照射してそれぞれの光-熱変換材料を発熱させて照射部分を消色させることができる。このようにすることによって、可逆性多色記録媒体10の任意の部分の消色させることができ、フルカラー画像形成や種々の情報の記録が可能となる。

また、上記のようにして消色させた記録層において、さらに任意の波長の赤外線を、第1～第3の記録層11～13が発色温度に達する程度

のエネルギーで照射し、それぞれの光－熱変換材料を発熱させて、電子供与性の呈色化合物と電子供与性の顕・減色剤との間の発色反応を起こさせることによって、発色化させることができる。

更に、上述のようにして一部を発色化あるいは消色化させた可逆性多色記録媒体 10 の全体を、全ての記録層が着色する程度の温度、例えば 200℃で一様に加熱し、次いで冷却することによって、記録情報や画像を消去することができ、上記操作を繰り返し行うことによって、再度記録が可能となる。

本発明の可逆性多色記録媒体 10 に対して、上述した記録方法のうち、いずれの方法を適用するかは、記録層の特性、記録光源の性能に応じて適宜選択する。

例えば、記録層を高温で加熱し発色状態としておき、それ以下の温度で消色する、いわゆるポジ型の層として形成してもよく、高温で消色状態としておき、それ以下の温度で発色する、いわゆるネガ型の層として形成してもよい（例えば特開平 8－197853 号公報）。

次に、本発明の可逆性多色記録媒体 10 を構成する記録層の積層順について説明する。

図 2 に、第 1 の記録層 11～第 3 の記録層 13 にそれぞれ含有されている光－熱変換材料の一例のシアニン系色素の吸収スペクトルを示す。

図に示すように、吸収スペクトルは、吸収ピークの長波長側は非常にシャープであるが、短波長側は比較的なだらかである。

図 2 に示すように、照射する赤外線は $\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$ である。本発明の可逆性多色記録媒体 10 は、図 1 に示すように、支持基板 1 上に、吸収ピーク波長が、それぞれ λ_1 、 λ_2 、 λ_3 である第 1 の記録層 11～第 3 の記録層 13 が順次積層されている。すなわち、支持基板 1 側から、吸収ピーク波長が長い光－熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録

層から順に積層されているものとする。

このような構成の可逆性多色記録媒体においては、波長 λ_3 の赤外線を照射したとき、第3の記録層13のみで吸収されて発熱し、この第3の記録層13のみ発色させることができる。同様に、 λ_3 よりも長い波長 λ_2 の赤外線を照射したとき、第3の記録層13においては吸収されずに透過し、第2の記録層12のみで吸収されて発熱し、この第2の記録層12のみを発色させることができる。

また、 λ_2 、 λ_3 よりも長い波長 λ_1 の赤外線を照射したとき、第3の記録層13および第2の記録層12においては吸収されずに透過し、第1の記録層11のみで吸収されて発熱し、この第1の記録層11のみを発色させることができる。

これに対して、図3に示すように、吸収ピーク波長が、それぞれ λ_1 、 λ_2 、 λ_3 ($\lambda_3 < \lambda_2 < \lambda_1$) である第1の記録層21～第3の記録層23を、支持基板2側から第3の記録層23、第2の記録層22、第1の記録層21のように、吸収ピーク波長が短い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層から順に積層されている構成の記録媒体20を作製した。

この記録媒体20に対して、波長 λ_1 の赤外線を照射した場合には、第1の記録層21のみで吸収され発熱し、第1の記録層21のみ発色させることができる。

しかしながら、波長 λ_2 の赤外線を照射した場合には、図2に示したように、シアニン系色素、フタロシアニン系色素の吸収スペクトルは、吸収ピークの短波長側では比較的なだらかであるため、第2の記録層22に到達する前に、上層の第1の記録層21で吸収され、第1の記録層21を発色させてしまう。

同様に、波長 λ_3 の赤外線を照射した場合には、第3の記録層23に到

達する前に、上層の第1の記録層21および第2の記録層22で吸収され、これらの記録層を発色させてしまう。

このように、吸収ピーク波長が短い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層の上層に吸収ピーク波長が長い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層を積層すると、所望の記録層のみを発色させることができず、色かぶりが発生する。

上述したように、光-熱変換材料として近赤外吸収色素を用いる場合には、色素の吸収スペクトルの形状と、光-熱変換材料を含有する記録層の積層順を考慮し、支持基板側から、吸収ピーク波長が長い光-熱変換材料（赤外線吸収剤）を含有する記録層から順次積層することにより、発色色調のかぶりを防止することが可能となる。

また、上述したことから、支持基板の最も近傍に形成する記録層を除いては、吸収スペクトルにおいて吸収ピークの長波長側がシャープな、シアニン系色素またはフタロシアニン系色素を用いるのが好ましい。

15 【実施例】

次に、本発明について具体的な実施例および比較例を挙げて説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体およびその記録方法は、以下に示す例に限定されるものではない。

【実施例1】

20 この例においては、図1に示すように、支持基板1上に第1の記録層11、断熱層14、第2の記録層12、断熱層15、第3の記録層13、および保護層16が順次積層された、いわゆる3層の可逆性記録層を有する記録媒体を作製した。

25 支持基板1として、厚さ1mmの白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。次に第1の記録層11として、支持基板1上に下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、

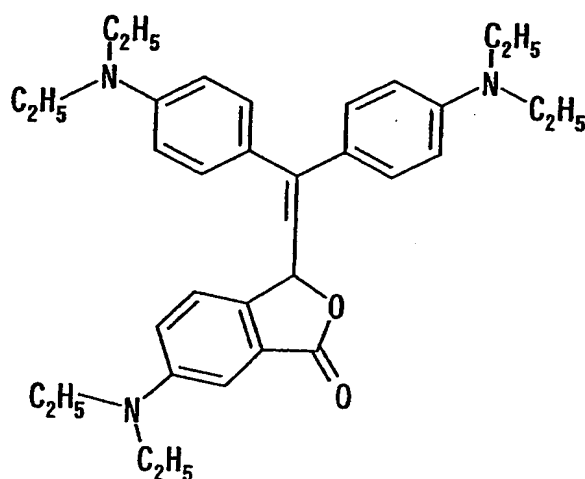
シアンに発色させることのできる記録層を膜厚 6 μm に形成した。

第 1 の記録層 11 の波長 980 nm の光における吸光度は 1.0 であった。

(組成物)

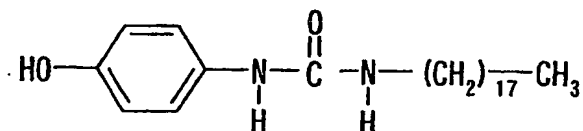
- 5 ロイコ染料 (山田化学工業製: H-3035 (下記〔化 1〕)): 1 重量部

【化 1】



顕・減色剤 (下記〔化 2〕に示す物質): 4 重量部

- 10 【化 2】



塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10 重量部

(塩化ビニル 90%、酢酸ビニル 10%、平均分子量 (M. W.) 115000)

- 15 シアニン系赤外吸収色素: 0.30 重量部 (H. W. SANDS 社製、SDA 8956、記録層中での吸収波長ピーク 980 nm)

テトラヒドロフラン (THF) : 140 重量部

上述のようにして形成した第1の記録層11上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20 μm の断熱層14を形成した。

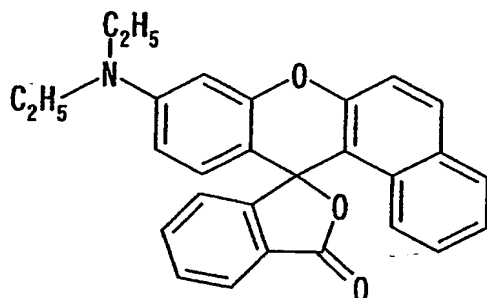
断熱層14上に、第2の記録層12として下記組成物をワイヤーバー
5 で塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発色させることのできる層を膜厚6 μm に形成した。

第2の記録層12の波長860 nmの光における吸光度は1.0であった。

(組成物)

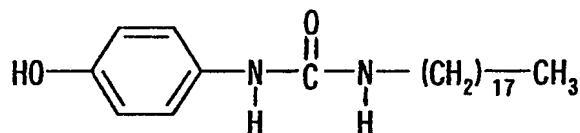
10 ロイコ染料 (保土ヶ谷化学社製: Red DCF (下記〔化3〕)) : 2 重量部

【化3】



顕・減色剤 (下記〔化4〕に示す物質) : 4 重量部

15 【化4】



塩化ビニル酢酸ビニル共重合体 : 10 重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素：0.12重量部

(林原生物化学研究所製、NK-5706、記録層中での吸収波長ピーク860nm)

テトラヒドロフラン (THF)：140重量部

- 5 上述のようにして形成した第2の記録層12上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20 μ mの断熱層15を形成した。

上記断熱層15上に、第3の記録層13として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、イエローに発色させることのできる層を膜厚6 μ mに形成した。

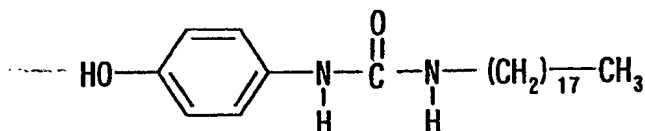
- 10 第3の記録層13の波長795nmの光における吸光度は1.0であった。

(組成物)

ロイコ染料 (フルオラン化合物： $\lambda_{max}=490nm$)：2重量部

顕・減色剤 (下記〔化5〕に示す物質)：4重量部

- 15 【化5】



塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10重量部

(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M.W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素：0.08重量部

- 20 (日本化薬製、CY-10、記録層中での吸収波長ピーク795nm)

テトラヒドロフラン (THF)：140重量部

上記第3の記録層13上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約2 μ mの保護層16を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体10を作製した。

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体10を、120℃に加

熱したセラミックスバーを用いて一様に加熱し、第1～第3の記録層11～13を消色状態にしたものをサンプルとした。

〔実施例2〕

上記実施例1において作製した可逆性多色記録媒体10を、180℃に加熱したセラミックスバーを用いて加熱し、続いて冷却し、第1の記録層11、第2の記録層12、および第3の記録層13を、いずれも予め発色化させたものをサンプルとした。

〔比較例1〕

この例においては、実施例1の可逆性多色記録媒体10とは、近赤外線吸収色素を含有する記録層の積層順を変えて、記録媒体を作製した。

図3に本比較例における可逆性多色記録媒体の概略断面図を示す。

支持基板2として、厚さ1mmの白色のポリエチレンテレフタレート基板を用意した。

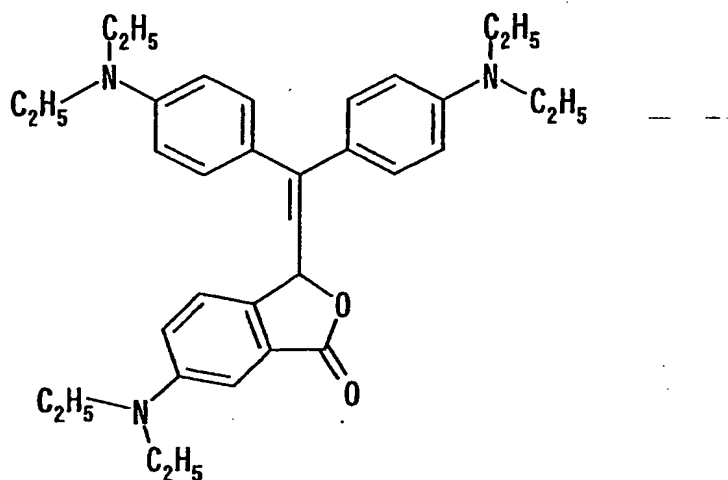
次に支持基板2上に、第3の記録層23として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、シアンに発色させることのできる記録層を膜厚6μmに形成した。

第3の記録層23の波長795nmの光における吸光度は1.0であった。

（組成物）

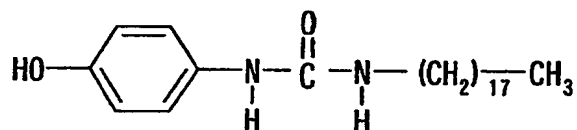
ロイコ染料（山田化学工業製：H-3035（下記〔化6〕））：1重量部

【化6】



顔・減色剤（下記〔化 7〕に示す物質）：4 重量部

〔化 7〕



5 塩化ビニル酢酸ビニル共重合体：10 重量部

（塩化ビニル 90%、酢酸ビニル 10%、平均分子量（M. W.）115000）

シアニン系赤外吸収色素：0.08 重量部

（日本化薬製、CY-10、記録層中での吸収波長ピーク 795 nm）

10 テトラヒドロフラン（THF）：140 重量部

上述のようにして形成した第 3 の記録層 23 上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚 20 μm の断熱層 24 を形成した。

上記断熱層 24 上に、第 2 の記録層 22 として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて 5 分間加熱乾燥処理を施し、マゼンダに発

15 色させることのできる層を膜厚 6 μm に形成した。

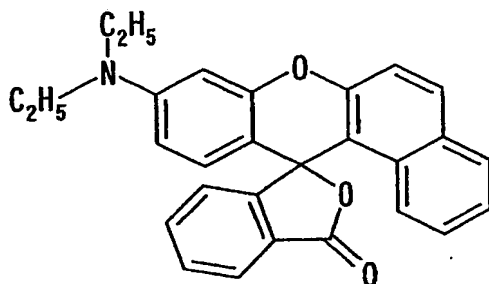
第 2 の記録層 22 の、波長 860 nm の光における吸光度は 1.0 で

あった。

(組成物)

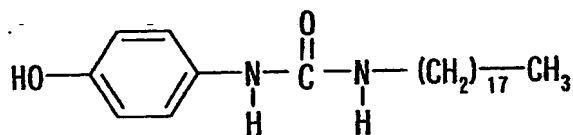
ロイコ染料 (保土ヶ谷化学社製: Red DCF (下記〔化8〕)): 2
重量部

5 【化8】



顕・減色剤 (下記〔化9〕に示す物質): 4重量部

【化9】



- 10 塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10重量部
(塩化ビニル90%、酢酸ビニル10%、M. W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素: 0.12重量部

(林原生物化学研究所製、NK-5706、記録層中での吸収波長ピーク860nm)

- 15 テトラヒドロフラン (THF): 140重量部

上述のようにして形成した第2の記録層22上に、ポリビニルアルコール水溶液を塗布、乾燥して膜厚20μmの断熱層25を形成した。

断熱層25上に、第1の記録層21として下記組成物をワイヤーバーで塗布し、110℃にて5分間加熱乾燥処理を施し、イエローに発色さ

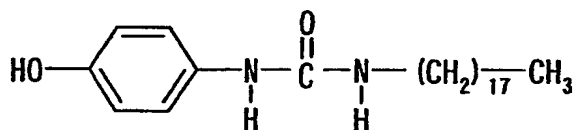
せることのできる層を膜厚 $6 \mu\text{m}$ に形成した。

第 1 の記録層 21 の、波長 980 nm の光における吸光度は 1.0 であった。

(組成物)

- 5 ロイコ染料 (フルオラン化合物: $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$) : 2 重量部
 顕・減色剤 (下記〔化 10〕に示す物質) : 4 重量部

【化 10】



塩化ビニル酢酸ビニル共重合体: 10 重量部

- 10 (塩化ビニル 90%、酢酸ビニル 10%、M. W. 115000)

シアニン系赤外吸収色素: 0.30 重量部

(H. W. SANDS 社製、SDA 8956、記録層中での吸収波長ピーク 980 nm)

テトラヒドロフラン (THF) : 140 重量部

- 15 第 1 の記録層 21 上に、紫外線硬化性樹脂を用いて膜厚約 $2 \mu\text{m}$ の保護層 26 を形成し、目的とする可逆性多色記録媒体 20 を作製した。

上述のようにして作製した可逆性多色記録媒体を、 120°C に加熱したセラミックスバーを用いて一様に加熱し、第 1 の記録層 21、第 2 の記録層 22、および第 3 の記録層 23 を消色状態にしたものをサンプル

- 20 とした。

〔比較例 2〕

上述した比較例 1 において作製した可逆性多色記録媒体 20 を、 180°C に加熱したセラミックスバーを用いて加熱し、続いて冷却し、第 1

の記録層 2 1、第 2 の記録層 2 2、および第 3 の記録層 2 3 を、いずれも予め発色化させたものをサンプルとした。

上述のようにして作製した各記録媒体のサンプルについて、下記に示す記録方法 1、記録方法 2 によりベタ画像の記録を行い、色調測定評価
5 および繰り返し記録消去の特性評価を行った。

(記録方法 1)

上述した実施例 1 および比較例 1 において作製した可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、波長 7 9 5 n m 出力 3 0 0 m W、波長 8 6 0 n m 出力 5 0 0 m W、波長 9 8 0 n m 出力 5 5 0 m W、スポット形状
10 2 0 μ m \times 2 0 0 μ m の半導体レーザー光を、それぞれ単独または同時に、4 0 0 0 m m / s e c の速度でスキャンさせながら照射することで線を記録した。これを 2 0 μ m 間隔で繰り返し、結果としてベタ画像を記録した。

(記録方法 2)

15 上述した実施例 2、および比較例 2 において作製した可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、波長 7 9 5 n m 出力 3 0 0 m W、波長 8 6 0 n m 出力 5 0 0 m W、波長 9 8 0 n m 出力 5 5 0 m W、スポット形状 5 0 μ m \times 2 0 0 μ m の半導体レーザー光を、それぞれ単独または同時に、4 0 0 0 m m / s e c の速度でスキャンさせながら照射すること
20 で線を記録した。これを 3 0 μ m 間隔で繰り返し、結果としてベタ画像を記録した。

(色調測定)

上記 (記録方法 1) および (記録方法 2) により記録されたサンプルについて、積分球を装着した自記分光光度計で反射率を測定し、記録さ
25 れた画像の D 光源に対する色度を求めた。

(繰り返し特性評価)

可逆性多色記録媒体サンプルの任意の位置に、上記（記録方法1）によりベタ画像を記録し、120℃のセラミックバーで消去する試験を、各記録媒体の同じ位置に対して、100回繰り返し行った。記録を行った位置の色調を上記（色調測定）に示す方法で評価した。

5 【評価結果1】

上記実施例1および比較例1において作製した可逆性多色記録媒体について、上記（記録方法1）により書き込みを行い、記録された画像の色調を評価した結果を、下記表1に示す。

なお、表1においては照射したレーザー光を○、照射しなかったレーザー光を×で表した。

【表1】

| サンプル | 照射するレーザー光の波長 | | | 色度 | | | 色調 |
|------|--------------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| | 800nm | 860nm | 980nm | L* | a* | b* | |
| 実施例1 | ○ | × | × | 85.4 | 0.74 | 71.8 | イエロー |
| | × | ○ | × | 58.0 | 76.3 | -26.6 | マゼンダ |
| | × | × | ○ | 70.1 | -42.1 | -39.1 | シアン |
| | ○ | ○ | × | 50.2 | 62.5 | 32.9 | レッド |
| | × | ○ | ○ | 29.1 | 39.8 | -66.3 | ブルー |
| | ○ | × | ○ | 54.1 | -55.2 | 25.6 | グリーン |
| | ○ | ○ | ○ | 27.2 | 2.91 | -5.04 | ブラック |
| | × | × | × | 97.4 | -3.06 | -3.02 | ホワイト |
| 比較例1 | × | × | ○ | 85.3 | 0.76 | 72.1 | イエロー |
| | × | ○ | × | 73.2 | 27.06 | 40.0 | レッド |
| | ○ | × | | 71.3 | -5.17 | 29.8 | グレー |

上記表1に示すように、実施例1の可逆性多色記録媒体においては、三種類の波長のレーザー光を単独で照射したときには、それぞれに吸収ピークをもつ所定の記録層のみを発色させることができ、明瞭な色調および画像が得られた。また、三種類の波長のレーザー光のうちの二種類以上を組み合わせで照射した場合においても、それぞれのレーザー光に吸収ピークをもつ所定の記録層を発色させることができ、レッド、グリーン、ブルー、ブラックのような合成色を得られ、明瞭なフルカラー表

示を行うことができた。

一方、比較例 1 の可逆性多色記録媒体においては、波長 980 nm のレーザー光を照射した場合においては、図 3 に示す第 1 の記録層 21 を発色させ、イエローの表示がなされたが、波長 860 nm のレーザー光を照射した場合においては、図 2 に示したように吸収スペクトルは吸収ピークの短波長側ではなだらかであるので、第 2 の記録層 22 のみならず、第 1 の記録層 21 も発色させてしまい、色調はレッドとなった。

また、波長 800 nm のレーザー光を照射した場合においては、同様に第 3 の記録層 23 のみならず、第 1 の記録層 21 および第 2 の記録層 22 も発色させてしまい、色調はグレーとなった。

すなわち、比較例 1 の可逆性多色記録媒体においては、最上層記録層以外の記録層、すなわち図 3 中の第 2 および第 3 の記録層 22、23 を単独で発色させることができず、色表示が不明瞭になった。

〔評価結果 2〕

上記実施例 2 および比較例 2 の記録媒体について、上記（記録方法 2）により書き込みを行い、記録された画像の色調を評価した結果を、下記表 2 に示す。

なお、表 2 においては照射したレーザー光を○、照射しなかったレーザー光を×で表した。

【表 2】

| サンプル | 照射するレーザー光の波長 | | | 色度 | | | 色調 |
|------|--------------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| | 800nm | 860nm | 980nm | L* | a* | b* | |
| 実施例2 | ○ | × | × | 29.2 | 38.8 | -65.9 | ブルー |
| | × | ○ | × | 54.6 | -54.2 | 25.6 | グリーン |
| | × | × | ○ | 50.6 | 64.5 | 31.8 | レッド |
| | ○ | ○ | × | 71.1 | -42.1 | -38.7 | シアン |
| | × | ○ | ○ | 85.0 | 0.74 | 71.6 | イエロー |
| | ○ | × | ○ | 57.5 | 76.0 | -25.6 | マゼンダ |
| | ○ | ○ | ○ | 95.4 | -3.10 | -3.00 | ホワイト |
| | × | × | × | 25.1 | 2.77 | -4.05 | ブラック |
| 比較例2 | × | × | ○ | 29.4 | 40.0 | -65.3 | ブルー |
| | × | ○ | × | 50.9 | -35.1 | -32.9 | シアン |
| | ○ | × | | 41.3 | -10.2 | 16.8 | グレー |

上記表 2 に示すように、実施例 2 の可逆性多色記録媒体においては、三種類の波長のレーザー光を単独で照射したときには、それぞれに吸収ピークをもつ所定の記録層のみを消色させることができ、所望の合成色
5 を明瞭に表示でき、また、三種類の波長のレーザー光のうちの二種類以上を組み合わせて照射した場合においても、それぞれのレーザー光に吸収ピークをもつ所定の記録層を消色させることができ、所望の色表示が行なわれ、全体として明瞭なフルカラー表示を行うことができた。

一方、比較例 2 の可逆性多色記録媒体においては、波長 980 nm の
10 レーザー光を照射した場合においては、図 3 に示す第 1 の記録層 21 を消色させ、ブルーの表示がなされたが、波長 860 nm のレーザー光を照射した場合においては、図 2 に示したように吸収スペクトルは吸収ピークの短波長側ではなだらかであるので、第 2 の記録層 22 のみならず、第 1 の記録層 21 も消色させてしまい、色調はシアンとなった。

また、波長 800 nm のレーザー光を照射した場合においては、同様に第 3 の記録層 23 のみならず、第 1 の記録層 21 および第 2 の記録層 22 も退色化させてしまい色調はグレーとなった。

すなわち、比較例 2 の可逆性多色記録媒体においては、最上層記録層以外の記録層、すなわち図 3 中の第 2 および第 3 の記録層 22、23 を

単独で消色させることができず、色表示が不明瞭になった。

〔評価結果 3〕

上記実施例 1 の可逆性多色記録媒体について、100 回繰り返して記録と消去を行い、その後 795 nm、波長 860 nm、波長 980 nm の三種類の波長のレーザー光を照射して色表示を行い、色度を評価した。評価結果を下記表 3 に示す。

【表 3】

| サンプル | 照射するレーザー光の波長 | | | 100 回繰り返した後色度 | | | 色調 |
|-------|--------------|-------|-------|---------------|-------|-------|------|
| | 800nm | 860nm | 980nm | L* | a* | b* | |
| 実施例 1 | ○ | × | × | 81.5 | 0.72 | 69.9 | イエロー |
| | × | ○ | × | 56.0 | 74.4 | -26.0 | マゼンダ |
| | × | × | ○ | 70.0 | -41.1 | -38.9 | シアン |

上記表 3 に示すように、実施例 1 の可逆性多色記録媒体は、100 回繰り返して記録と消去を行った後においても、所定の波長のレーザー光を照射したときには所望の記録層を発色させることができ、初期と同等の画質で表示を行うことができた。

産業上の利用可能性

本発明の可逆性多色記録媒体によれば、波長選択した赤外線照射することにより、所望の記録層を選択的に発熱せしめ、可逆的な発色状態と消色状態との変換を行うことができ、明瞭な画像表示が得られた。また、繰り返して情報の記録、および消去を行った場合においても、初期と同等の画質が得られた。

また、本発明方法によれば、長波長に吸収のある光-熱変換材料を含有した記録層から順に、支持基板上に積層させることにより色かぶりの無い高品質の画像を記録することができた。

請求の範囲

1. 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、

上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光-熱変換材料を含有しており、

上記記録層に含まれる光-熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となることを特徴とする可逆性多色記録媒体。

2. 上記光-熱変換材料の少なくともひとつが、シアニン系色素またはフタロシアニン系色素であることを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

3. 上記支持基板の面方向に、上記複数の記録層が、それぞれ断熱層を介して積層形成されたことを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

4. 最表面に保護層が形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の可逆性多色記録媒体。

5. 上記記録層には、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する顕・減色剤とが含有されてなり、

上記電子供与性を有する呈色性化合物と、上記電子受容性を有する顕・減色剤との間の可逆的反応により、上記記録層が発色あるいは消色の二状態に可逆的に変化するようになされていることを特徴とする上記請求項1乃至4のいずれか一項に記載の可逆性多色記録媒体。

6. 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、上記

複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光－熱変換材料を含有し、上記記録層に含まれる光－熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となる

5 ようにした可逆性多色記録媒体を用いて、

加熱処理を施して予め上記記録層全体を消色状態にしておき、

所望の画像情報に応じ、上記記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、

上記記録層を発熱せしめ、選択的に発色化させることにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

7. 支持基板の面方向に、発色色調の異なる複数の可逆性感熱発色性組成物を、それぞれ含有する記録層が、分離・積層形成されてなり、上記複数の可逆性感熱発色性組成物は、それぞれ異なる波長域の赤外線を吸収して発熱する光－熱変換材料を含有し、上記記録層に含まれる光－熱変換材料の吸収ピーク波長は、上記支持基板の最も近傍に形成されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従って短波長となるようにした可逆性多色記録媒体を用いて、

加熱処理を施して予め上記記録層全体を発色状態にしておき、

20 所望の画像情報に応じ、上記記録層のうちの選択されたものに対応して選択された波長領域の赤外線を照射して露光を行い、

上記記録層を発熱せしめ、選択的に消色化することにより、上記画像情報の記録を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

1/3

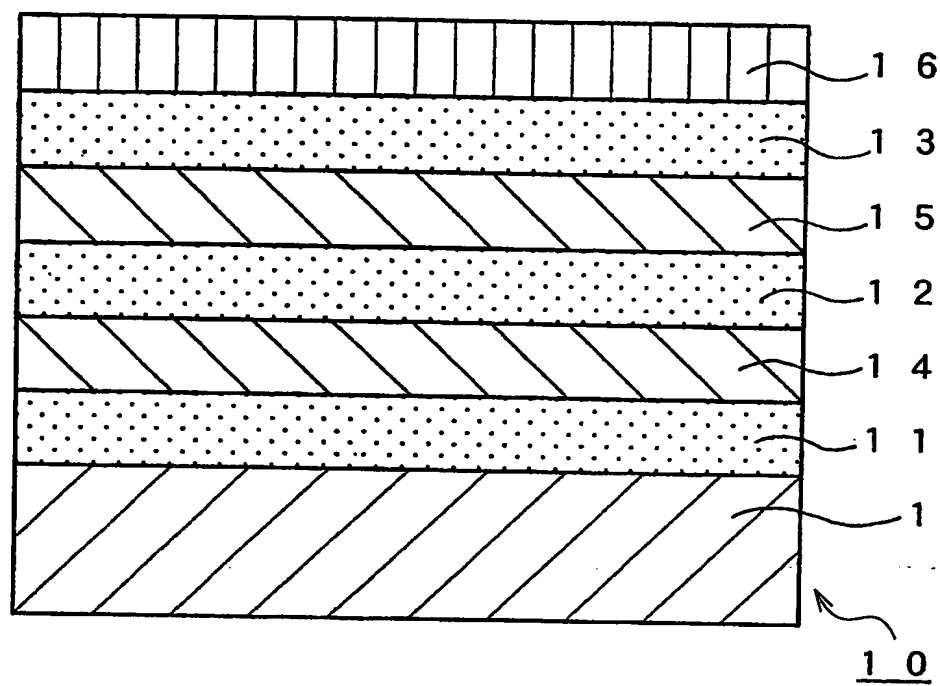


Fig.1

2/3

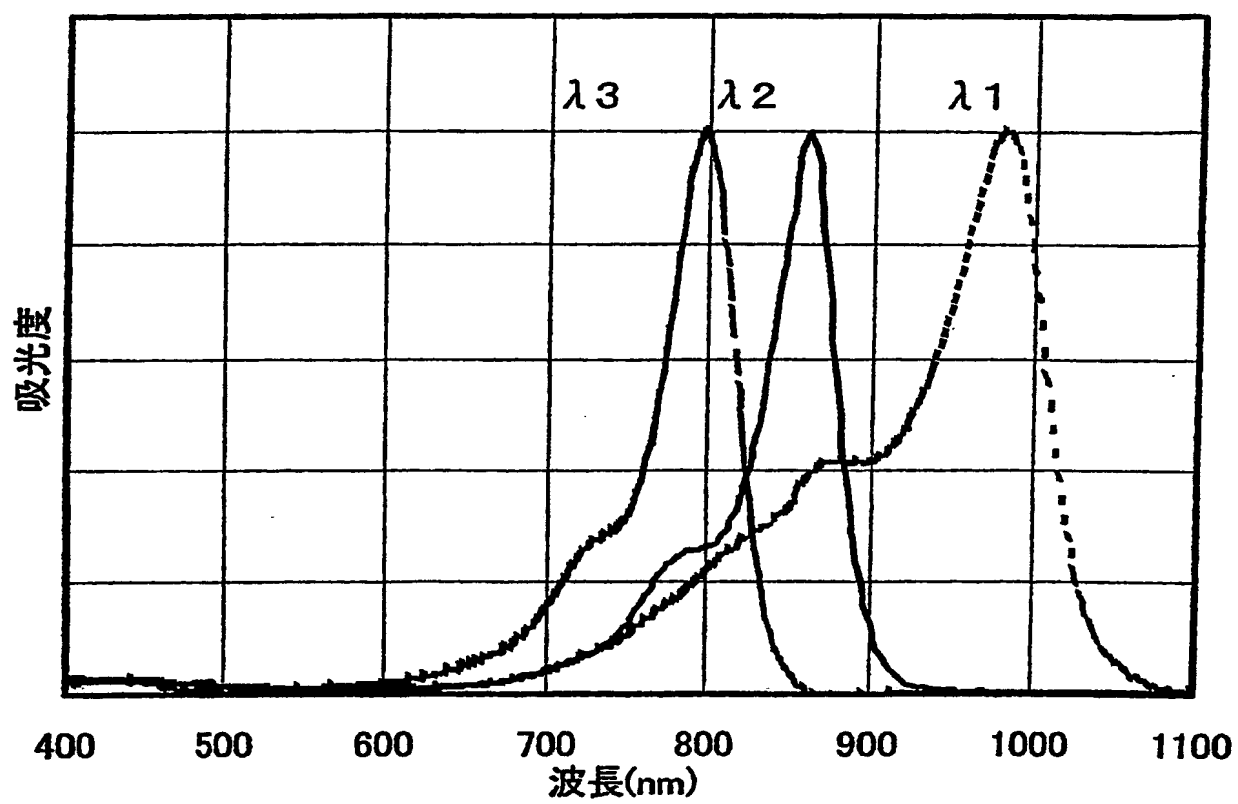


Fig.2

3/3

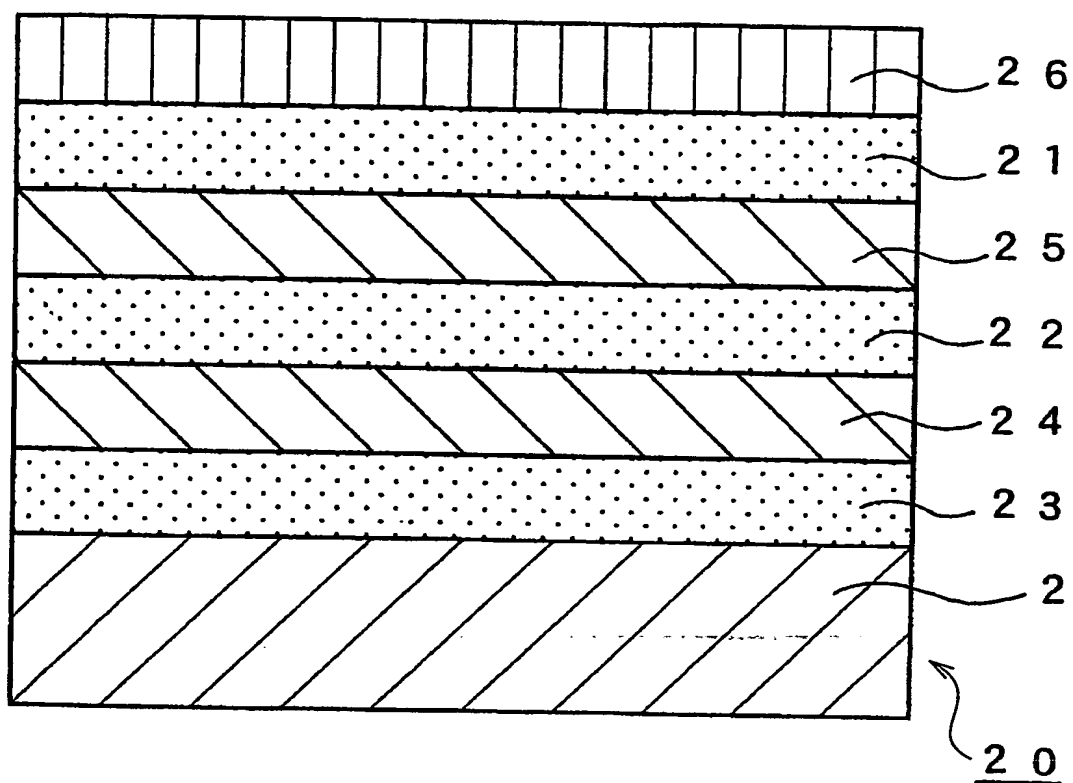


Fig.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/30, B41M5/26, B41M5/40, B41J2/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/30, B41M5/26, B41M5/40, B41J2/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2001-1645 A (Gunze Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Full text; all drawings (Family: none) | 1-7 |
| Y | JP 61-205182 A (Kabushiki Kaisha Tomoekawa Seisakusho), 11 September, 1986 (11.09.86), Full text; all drawings (Family: none) | 1-7 |
| Y | US 4529992 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.), 16 July, 1985 (16.07.85), Full text & JP 59-89192 A | 1-7 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December, 2003 (19.12.03)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12826

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 7-125451 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 May, 1995 (16.05.95), Par. No. [0045] (Family: none) | 7 |
| A | JP 10-157174 A (Toshiba Corp.), 16 June, 1998 (16.06.98), Full text; all drawings (Family: none) | 7 |
| A | JP 2000-218839 A (Toshiba Corp.), 08 August, 2000 (08.08.00), Full text; all drawings (Family: none) | 7 |
| P,X | JP 2003-266941 A (Sony Corp.), 25 September, 2003 (25.09.03), Full text; all drawings (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 7-228048 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.95), Full text (Family: none) | 1 |
| A | JP 2002-59654 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Full text (Family: none) | 1 |
| A | US 4816367 A (Seiko Instruments Inc.), 28 March, 1989 (28.03.89), Full text; all drawings & JP 63-319182 A | 1 |
| A | JP 7-314899 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 05 December, 1995 (05.12.95), Full text; all drawings (Family: none) | 1 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/30, B41M5/26, B41M5/40, B41J2/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/30, B41M5/26, B41M5/40, B41J2/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 2001-1645 A (グンゼ株式会社) 2001.01.09, 全文全図 (ファミリーなし) | 1-7 |
| Y | JP 61-205182 A (株式会社巴川製紙所) 1986.09.11, 全文全図 (ファミリーなし) | 1-7 |
| Y | US 4529992 A (Kanzaki Paper Manufacturing Co., Ltd.) 1985.07.16, 全文 & JP 59-89192 A | 1-7 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.12.03

国際調査報告の発送日

20.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 7-125451 A (株式会社リコー) 1995. 05. 16, 【0045】 (ファミリーなし) | 7 |
| A | JP 10-157174 A (株式会社東芝) 1998. 06. 16, 全文全図 (ファミリーなし) | 7 |
| A | JP 2000-218839 A (株式会社東芝) 2000. 08. 08, 全文全図 (ファミリーなし) | 7 |
| PX | JP 2003-266941 A (ソニー株式会社) 2003. 09. 25, 全文全図 (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 7-228048 A (富士写真フイルム株式会社) 1995. 08. 29, 全文 (ファミリーなし) | 1 |
| A | JP 2002-59654 A (三菱製紙株式会社) 2002. 02. 26, 全文 (ファミリーなし) | 1 |
| A | US 4816367 A (Seiko Instruments Inc.) 1989. 03. 28, 全文全図 & JP 63-319182 A | 1 |
| A | JP 7-314899 A (凸版印刷株式会社) 1995. 12. 05, 全文全図 (ファミリーなし) | 1 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)